

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-024603
 (43)Date of publication of application : 30.01.1996

(51)Int.CI. B01D 71/40

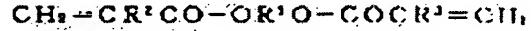
(21)Application number : 06-180974 (71)Applicant : CHIKYU KANKYO SANGYO
 GIJUTSU KENKYU KIKO
 AGENCY OF IND SCIENCE &
 TECHNOL
 (22)Date of filing : 08.07.1994 (72)Inventor : HIRAYAMA SUKEAKI
 YAGISHITA HIROSHI
 HARATANI KENJI

(54) GAS SEPARATION MEMBRANE AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a gas separation membrane wherein performance of the separation membrane is not easily decreased even if the surface becomes wet with a liq. such as water by constituting the membrane with a polymer of an unsatd. carboxylate of a specified formula with two double bonds or its prepolymer.

CONSTITUTION: The gas separation membrane is constituted of a polymer of an unsatd. carboxylate of a specified formula with two double bonds or its prepolymer. In the formula, $-\text{OR}_1\text{O}-$ is a lower alkylene glycol residue or a poly (lower alkylene glycol) residue with degree of polymn. of 1 to 24 and R2 and R3 are each hydrogen or a methyl group. To prepare this gas separation membrane, the two functional unsatd. carboxylate with two double bonds of the formula or a mixture of unsatd. carboxylate contg. this is held into a membrane-like condition and polymn. is performed under this condition. In this case, it is possible that the polymn. raw material is made into a prepolymer so as to be easily kept into a membrane-like condition and polymn. is performed by keeping this in the membrane-like condition.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.07.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2688663

[Date of registration] 29.08.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-24603

(43)公開日 平成8年(1996)1月30日

(51)Int.Cl.⁶
B 01 D 71/40

識別記号
9538-4D

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数11 FD (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-180974

(71)出願人 591178012

(22)出願日 平成6年(1994)7月8日

財団法人地球環境産業技術研究機構

京都府相楽郡木津町木津川台9丁目2番地

(74)上記1名の代理人 弁理士 池浦 敏明

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(72)発明者 平山 祐誠

東京都港区西新橋2-8-11 第7東洋海事ビル8階 財団法人地球環境産業技術研究機構

CO₂固定化等プロジェクト室内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 気体分離膜及びその製造方法

(57)【要約】

のない気体分離膜及びその製造方法を提供する。

【目的】 水と接触しても膜性能が容易に低下すること

【構成】 一般式



(式中、-OR¹O-は低級アルキレンジリコール残基
又は重合度1~24のポリ低級アルキレンジリコール残基を示し、R²及びR³は水素又はメチル基を示す)で表
わされる二重結合を2つ有する不飽和カルボン酸エステル又はそのプレポリマーの重合体からなる気体分離膜。
一般式



(式中、-OR¹O-は低級アルキレンジリコール残基
又は重合度1~24のポリ低級アルキレンジリコール残基を示し、R²及びR³は水素又はメチル基を示す)で表
わされる二重結合を2つ有する不飽和カルボン酸エステル又はそのプレポリマーを膜状に保持し、重合させることを特徴とする気体分離膜の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式



(式中、 $-OR^1O-$ は低級アルキレンジリコール残基又は重合度1～24のポリ低級アルキレンジリコール残基を示し、 R^2 及び R^3 は水素又はメチル基を示す)で表わされる二重結合を2つ有する不飽和カルボン酸エステル又はそのプレポリマーの重合体からなる気体分離膜。

【請求項2】 一般式



(式中、 $-OR^1O-$ は低級アルキレンジリコール残基又は重合度1～24のポリ低級アルキレンジリコール残基を示し、 R^2 及び R^3 は水素又はメチル基を示す)で表わされる二重結合を2つ有する不飽和カルボン酸エステルを含む重合性不飽和カルボン酸エステル混合物の重合体からなる気体分離膜。

【請求項3】 重合性不飽和カルボン酸エステル混合物が、一般式



(式中、 $-OR^4O-$ は低級アルキレンジリコール残基又は重合度1～10のポリ低級アルキレンジリコール残基を示し、 R^5 は水素又はメチル基を示し、 R^6 は脂肪族基又は芳香族基を示す)で表わされる二重結合を1つ有する不飽和カルボン酸エステルを含む請求項2の気体分離膜。

【請求項4】 重合性不飽和カルボン酸エステル混合物が、二重結合を3つ以上有する不飽和カルボン酸エステルを含む請求項2又は3の気体分離膜。

【請求項5】 一般式



(式中、 $-OR^1O-$ は低級アルキレンジリコール残基又は重合度1～24のポリ低級アルキレンジリコール残基を示し、 R^2 及び R^3 は水素又はメチル基を示す)で表わされる二重結合を2つ有する不飽和カルボン酸エステル又はそのプレポリマーを膜状に保持し、重合させることを特徴とする気体分離膜の製造方法。

【請求項6】 一般式



(式中、 $-OR^1O-$ は低級アルキレンジリコール残基又は重合度1～24のポリ低級アルキレンジリコール残基を示し、 R^2 及び R^3 は水素又はメチル基を示す)で表わされる二重結合を2つ有する不飽和カルボン酸エステルを含む重合性不飽和カルボン酸エステル混合物又はそのプレポリマーを膜状に保持し、重合させることを特徴とする気体分離膜の製造方法。

【請求項7】 重合性不飽和カルボン酸エステル混合物が、一般式



(式中、 $-OR^4O-$ は低級アルキレンジリコール残基又は重合度1～10のポリ低級アルキレンジリコール残

基を示し、 R^5 は水素又はメチル基を示し、 R^6 は脂肪族基又は芳香族基を示す)で表わされる二重結合を1つ有する不飽和カルボン酸エステルを含む請求項6の気体分離膜の製造方法。

【請求項8】 重合性不飽和カルボン酸エステル混合物が、二重結合を3つ以上有する不飽和カルボン酸エステルを含む請求項6又は7の気体分離膜の製造方法。

【請求項9】 重合を、光重合開始剤の存在下、紫外線照射により行う請求項5～8のいずれかの気体分離膜の製造方法。

【請求項10】 重合を、プラズマ照射により行う請求項5～8のいずれかの気体分離膜の製造方法。

【請求項11】 気体分離膜が、二酸化炭素分離膜である請求項1～4のいずれかの気体分離膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、二酸化炭素分離膜として好適な気体分離膜及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 混合ガス中から二酸化炭素(CO_2)を分離、濃縮するために、混合ガスを分離膜の一方の側(CO_2 吸着側)に接触させ、その分離膜の反対の側(CO_2 放出側)に二酸化炭素を分離、濃縮する方法は知られている。この二酸化炭素の分離、濃縮技術においては、その二酸化炭素の分離効率は、その分離膜の性能によって大きく影響され、二酸化炭素分離係数の高い分離膜の開発が要望されている。気体分離膜として、多孔質膜上にフッ素化合物のプラズマ重合体薄膜を形成したものは知られている(特開昭62-204285号、同62-204826号、同62-204827号)。しかし、これらの分離膜は、 CO_2/N_2 の分離係数が3.9～8.0と低いため、実用性のある二酸化炭素の分離膜としては適用することができない。また気体分離膜として、芳香族テトラカルボン酸と芳香族ジアミンとの反応物である芳香族ポリイミドを用いたものが知られている(特開昭60-150806号、同61-133106号、同63-126420号)。これらの芳香族ポリイミド系分離膜の CO_2/N_2 分離係数は、通常、20～30と比較的高いものではあるが、未だ効率のよい二酸化炭素分離膜ということはできない。 CO_2/N_2 分離係数の高い膜として、ポリエチレンジリコールを多孔質に含浸保持させたものが知られている(日本化学会誌、No. 6 (1983) p. 847～853)。この分離膜は110という高い CO_2/N_2 分離係数を示すものの、多孔質に対するポリエチレンジリコールの保持性が悪く、水と接触するとそのポリエチレンジリコールが溶出し、その膜性能が低下するという問題がある。さらに、アルカリ金属炭酸塩水溶液を多孔膜に含浸保持させた固定化液膜を二酸化炭素分離膜として用いることも知られ

ている (Science, 156, 1481~1484 (1967))。しかし、この分離膜も水溶液の保持性が悪く、水と接触するとその水溶液が容易に溶出し、その膜性能が低下するという問題がある。

【0003】

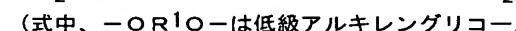
【発明が解決しようとする課題】本発明は、水と接触しても膜性能が容易に低下することのない気体分離膜及び



(式中、 $-OR^1O-$ は低級アルキレンジリコール残基又は重合度1~24のポリ低級アルキレンジリコール残基を示し、 R^2 及び R^3 は水素又はメチル基を示す)で表わされる二重結合を2つ有する不飽和カルボン酸エステル又はそのプレポリマーの重合体からなる気体分離膜が提供される。

【0006】

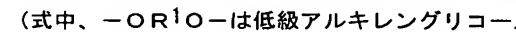
また、本発明によれば、一般式



(式中、 $-OR^1O-$ は低級アルキレンジリコール残基又は重合度1~24のポリ低級アルキレンジリコール残基を示し、 R^2 及び R^3 は水素又はメチル基を示す)で表わされる二重結合を2つ有する不飽和カルボン酸エステルを含む重合性不飽和カルボン酸エステル混合物の重合体からなる気体分離膜が提供される。

【0007】

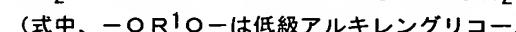
さらに、本発明によれば、一般式



(式中、 $-OR^1O-$ は低級アルキレンジリコール残基又は重合度1~24のポリ低級アルキレンジリコール残基を示し、 R^2 及び R^3 は水素又はメチル基を示す)で表わされる二重結合を2つ有する不飽和カルボン酸エステル又はそのプレポリマーを膜状に保持し、重合させることを特徴とする気体分離膜の製造方法が提供される。

【0008】

さらにまた、本発明によれば、一般式



(式中、 $-OR^1O-$ は低級アルキレンジリコール残基又は重合度1~24のポリ低級アルキレンジリコール残基を示し、 R^2 及び R^3 は水素又はメチル基を示す)で表わされる二重結合を2つ有する不飽和カルボン酸エステルを含む重合性不飽和カルボン酸エステル混合物又はそのプレポリマーを膜状に保持し、重合させることを特徴とする気体分離膜の製造方法が提供される。

【0009】前記一般式(1)において、 $-OR^1O-$ で表わされる低級アルキレンジリコール残基又はポリ低級アルキレンジリコール残基としては、以下のものを見示すことができる。

(低級アルキレンジリコール残基) 低級アルキレンジリコール残基としては、炭素数1~6、好ましくは1~4の低級アルキレンジリコールから誘導されるものを示すことができ、その具体例としては、以下のものが挙げられる。

$-OC_2H_4O-$ 、 OC_3H_6O- 、 $-OC_4H_8O-$ 等。

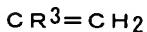
(ポリ低級アルキレンジリコール残基) ポリ低級アルキ

その製造方法を提供することをその課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0005】即ち、本発明によれば、一般式



(1)

レンジリコール残基としては、炭素数1~6、好ましくは1~4の低級アルキレンジリコールの重合体から誘導されるものを示すことができる。この場合、その重合度は1~24、好ましくは9~23である。このような残基の具体例としては、以下のものが挙げられる。

$-O(C_2H_4O)n-$ 、 $-O(C_3H_6O)n-$ 、 $-O(C_4H_8O)n-$ 、 $-O(C_2H_4O)p-(C_3H_6O)q-$ 、 $-O(C_3H_6O)p-(C_2H_4O)q-$ 等。

但し、前記式中、 n は1~24、好ましくは9~23の数を示す。また、 p 及び q は、その合計が2~29、好ましくは12~26になるような1以上の数を示す。前記一般式(1)で表わされる不飽和カルボン酸エステルは、例えは、低級アルキレンジリコール又はポリ低級アルキレンジリコールに不飽和カルボン酸又はその低級アルキルエステルを反応させることによって得ることができる。

【0010】本発明においては、前記一般式(1)で表わされる不飽和カルボン酸エステル(以下、単に2官能不飽和カルボン酸エステルとも言う)は、単独で使用することができる他、他の重合性不飽和カルボン酸エステルとの混合物の形態で使用することができる。2官能不飽和カルボン酸エステルに配合し得る不飽和カルボン酸エステルには、二重結合を1つ有する単官能不飽和カルボン酸エステル、二重結合を2つ有する2官能不飽和カルボン酸エステル、二重結合を3つ以上有する多官能不飽和カルボン酸エステルが含まれる。前記一般式

(1)で表わされる2官能不飽和カルボン酸エステルに好ましく配合される不飽和カルボン酸エステルについて以下に示す。

【0011】(単官能不飽和カルボン酸エステル) 本発明においては、下記一般式(2)で表わされるものの使用が好ましい。



(式中、 $-OR^4O-$ は低級アルキレンジリコール残基又は重合度1~10、好ましくは6~9のポリ低級アルキレンジリコール残基を示し、 R^5 は水素又はメチル基を示し、 R^6 は脂肪族基又は芳香族基を示す)

一般式(2)における $-OR^4O-$ の具体例としては、前記 $-OR^4O-$ の具体例としては、前記 $-OR^1O-$ に関して示したものを見示すことができる。また、 R^6 で示される脂肪族基において、その炭素数1~10、好ましくは1~4である。このような脂肪族基としては、メ

チル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル等のアルキル基が挙げられる。R⁶で示される芳香族基としては、フェニル、トリル等のアリール基が挙げられる。これらの置換基R⁶は、アミノ基や、ニトロ基、アルコキシ等の置換基を有していてもよい。

(多官能不飽和カルボン酸エステル) 前記一般式(1)の単官能不飽和カルボン酸エステルに対して好ましく配合される多官能不飽和カルボン酸エステルとしては、以下のものを挙げることができる。トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等。

【0012】本発明の気体分離膜を製造するには、前記一般式(1)で表わされる二重結合を2つ有する2官能不飽和カルボン酸エステル又はこれを含む不飽和カルボン酸エステル混合物(以下、これらを単に重合原料とも言う)を膜状に保持し、この状態において重合反応させる。この場合、その重合原料は、膜状に保持しやすいようにプレポリマー(Bステージ樹脂)とし、これを膜状に保持して重合させることもできる。重合原料を膜状に保持するための方法としては、平板上に重合原料を流延させる方法、2つの平板の間隙部に重合原料を流し込む方法、プレポリマーを膜状に熱成形する方法等が挙げられる。重合法としては、熱的重合法、紫外線照射による重合法、電子線照射による重合法及びプラズマ照射による重合法等の従来公知の重合法を採用することができる。

【0013】熱的重合法により重合を行う場合には、重合原料には重合開始剤が配合される。重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスパレロニトリル等のアゾ系重合開始剤や、ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド等の過酸化物系重合開始剤を用いることができる。この場合、重合度の調整用にメルカプタン等の連鎖移動剤を用いることもできる。ラジカル重合開始剤の重合原料に対する配合量は、0.1~3重量%、好ましくは0.2~1重量%である。重合温度は70~150°C、好ましくは80~130°Cであり、重合時間は30~800分、好ましくは90~600分である。

【0014】紫外線照射による重合法により重合を行う場合には、重合原料には、光重合開始剤が配合される。光重合開始剤としては、アゾビスインブチロニトリル等のアゾ系化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイソエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -フェニルベンゾイン等のベンゾイン類；アントラキノン、メチルアントラキノン、クロルアント

ラキノン等のアントラキノン類；p-メトキシベンゼンジアゾニウム、ヘキサフルオロfosfato、ジフェニルアイオドニウム、トリフェニルスルfonylum等のオニウム塩の他、ベンジル、ジアセチル、アセトフェノン、ベンゾフェノン、メチルベンゾイルフォーメート、ジフェニルスルフィド、ジチオカーバメート、アクリルフラビン、フルオレセン等が挙げられる。これらの光重合開始剤は単独又は混合物の形で使用される。また、重合原料には、増感剤として、尿素、N,N-ジエチルアミノベンゾニトリル等を配合することができる。光重合開始剤の使用量は、重合原料に対し、通常、0.1~10重量%、好ましくは0.5~7重量%である。増感剤の使用量は、重合原料100重量部に対し、通常、0.1~5重量部である。紫外線照射時電力は10~200W、好ましくは20~100Wであり、その照射時間は1秒以上、好ましくは1~30分である。

【0015】プラズマ照射重合法により重合を行う場合には、重合用原料には、好ましくは架橋促進剤が配合されるが、これは必須ではない。架橋促進剤としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンジルジメチルケタール等が挙げられる。その配合量は、重合原料に対して0.05~5重量%、好ましくは0.1~1重量%である。また、重合原料には、必要に応じ、前記した如き光重合開始剤を添加することができる。プラズマ照射におけるプラズマ発生ガスとしては、アンモニア、メタン、エタン、プロパン、水素、窒素、アルゴン等を用いることができる。また、プラズマ照射重合における電極板の温度は、0~100°C、好ましくは10~70°Cであり、圧力は0.01~2トール、好ましくは0.1~1トールである。プラズマ照射パワーは、10~200W、好ましくは20~100Wである。プラズマ照射時間は、1秒以上、好ましくは1~30分である。

【0016】重合原料として、2官能不飽和カルボン酸エステルと単官能不飽和カルボン酸エステルとの混合物を用いる場合、2官能不飽和カルボン酸エステルの使用割合は、両者の混合物に対し、15重量%以上、好ましくは25重量%以上であり、単官能不飽和カルボン酸エステルの使用割合は、両者の混合物に対し、85重量%以下、好ましくは75重量%以下である。重合原料として、前記一般式(1)で表わされる2官能不飽和カルボン酸エステルと、二重結合を3つ以上有する多官能不飽和カルボン酸エステルとの混合物を用いる場合、2官能不飽和カルボン酸エステルの使用割合は、両者の混合物に対し、25~90重量%、好ましくは30~70重量%であり、多官能不飽和カルボン酸エステルの使用割合は、両者の混合物に対し、10~75重量%、好ましくは30~70重量%である。また、重合原料は、必要に応じ、重合用溶媒に溶解させて用いることができる。この場合、溶媒としては、例えば、水が用いられる他、メ

タノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール；ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼン等の炭化水素；その他、メチルエチルケトン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスホキシド等が挙げられる。溶媒中の重合原料又はそのプレポリマーの濃度は、0.1～70重量%、好ましくは0.5～25重量%である。

【0017】本発明で用いる重合原料は、二重結合を2つ有する2官能不飽和カルボン酸エステルを含むことから、その重合原料から得られる重合体は、架橋構造を有するものであり、水やメタノール、エタノール等の溶媒に不溶性のものであり、機械的強度にすぐれるとともに、その重合体の融点も300°C(DSC測定では330～350°C)以上という高いもので、耐熱性にすぐれたものである。前記のようにして得られる重合体膜は、その分子構造中に、前記した式-OR¹O-で表わされる親水基を有するために、親水性のガス、例えば、CO₂、SO₂、NO₂、NO、N₂O等に対して高い透過性能を有し、気体分離膜として適用され、特に二酸化炭素分離膜として好適のものである。本発明の気体分離膜の厚さは、0.1～100μm、好ましくは0.5～25μmである。

【0018】本発明の気体分離膜を用いて親水性ガス(例えば二酸化炭素)を含む混合ガスからその親水性ガスを分離回収あるいは分離濃縮するには、その分離膜を透過セルに装着し、その膜の片側に混合ガスを接触させ、その混合ガスの圧力を、それとは反対側の圧力よりも高く保持する。このようにして混合ガスを分離膜の片側に接触させると、混合ガス中の各成分は、いずれも、膜の両側の分圧差により、分離膜中を拡散透過するが、親水性ガス以外の成分は膜と親和性がないのに対し、親水性ガスは膜と親和性があることから、親水性ガスの膜透過量は著しく大きなものとなり、その親水性ガスの分離回収あるいは分離濃縮が達成される。

【0019】

【実施例】次に本発明を実施例により更に詳細に説明する。なお、以下の実験における膜の気体透過性能は以下のようにして測定された。

【0020】(気体透過性能の測定)

測定法(1)

気体透過性能を測定するために、ステンレス製の膜のホルダーに膜を装着し、膜の上面に圧力1kg/cm²GでCO₂とN₂の混合ガスを供給し、膜を透過してくるガスの量をガスクロマトグラフにより分析定量して、透過速度Q(CO₂)、Q(N₂)及び分離係数 $\alpha = Q(CO_2) / Q(N_2)$ を求めた。

測定法(2)

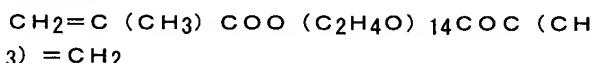
ステンレス製の膜のホルダーに膜を装着し、膜の両面を高真空中に維持した後、膜の上面に圧力1kg/cm²GでCO₂ガス又はN₂ガスを別個に純粋ガスとして供給

し、それぞれの場合での膜を透過してくるガス量による圧力変化から透過係数P(CO₂)、P(N₂)及び分離係数 $\alpha = P(CO_2) / P(N_2)$ を求めた。

【0021】実施例1

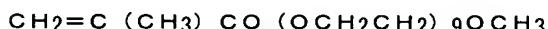
下記モノマーA及びモノマーBを9:1の重量比で混合溶解させた後、下記架橋促進剤Cを混合液重量の1wt%加えて溶解し、混合液を調製した。得られた混合液を反応容器がベルジャー型で内部に平衡平板電極をもち、13.56MHzのプラズマ発生電源をもつプラズマ処理装置の両電極板間にセットし、アンモニアを22cc/m³で系内に導入しながらプラズマ処理することで、架橋重合を行った。得られた重合体膜は無色透明で膜厚は75μmであった。この重合体膜の透過性能を測定法(2)に基づき評価した。その結果を表1に示す。

【0022】(モノマーA)(ポリエチレングリコールジメタクリレート)



(新中村化学工業(株)製、14G)

(モノマーB)(メトキシポリエチレングリコールメタクリレート)



(新中村化学工業(株)製、M-90G)

(架橋促進剤C)1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

【0023】実施例2

実施例1で示したモノマーA及びモノマーBを7:3の重量比で混合溶解させた後、光重合開始剤として、2,2-アゾビス(イソブチロニトリル)を混合液重量の1wt%加えて溶解し、混合液を調製した。この混合液を2枚のガラス板の間に流し込み、挟んだ状態で、紫外線照射を行った。得られた重合体膜の透過性能を測定法(2)により測定した。その結果を表1に示す。

【0024】実施例3

実施例1で示したモノマーAとモノマーBを3:7の重量比で混合したこと以外は、実施例2と同じく調製された混合液を、2枚のガラス板の間に流し込み挟んだ状態で、紫外線照射を行った。得られた重合体膜の透過性能を測定法(2)により測定した。その結果を表1に示す。

【0025】実施例4

モノマーBを使用しなかったこと以外は、実施例2と同様にして実験を行った。得られた重合体膜の透過性能を表1に示す。

【0026】実施例5

実施例1において、モノマーAの代りに下記式で示されるポリエチレングリコールジメタクリレートを用いた以外は同様にして実験を行った。得られた重合体膜は無色透明で、その膜厚は66μmであった。重合体膜の透過性能を測定法(1)により測定した。その結果を表2に

示す。

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{COOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

(新中村化学工業(株)製、9G)

【0027】

【表1】

重合体膜	測定温度 (°C)	透過係数 [Q(CO ₂)]	透過係数 [Q(N ₂)]	透過係数 [Q(He)]	分離係数 [Q(CO ₂)/Q(N ₂)]
実施例1	25	59	0.83	5.8	71
	50	135	3.4	1.7	40
実施例2	34	83	1.5	8.2	54
実施例3	35	190	4.0	13.3	47
実施例4	34 50	46 78	0.83 2.0	6.0 11.7	56 39

(注) 透過係数単位: $\times 10^{-10} \text{cm}^3 (\text{STP}) \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$

【0028】

【表2】

重合体膜	測定温度 (°C)	透過速度 [Q(CO ₂)]	分離係数 [Q(CO ₂)/Q(N ₂)]
実施例5	25	0.2	50
	50	0.6	33

(注) 透過速度単位: $\times 10^{-6} \text{cm}^3 / \text{cm}^2 \text{sec cmHg}$

【0029】実施例6

実施例1で示したモノマーAとモノマーBを重量比4:6で混合し、この混合液に重合開始剤として2,2'-アゾビス(イソブロロニトリル)を1wt%添加した後、この混合液を2枚のガラス板の間に流し込み、挿んだ状態で、N₂雰囲気下において80°Cで8時間加熱し、重合反応を行い、重合体膜を得た。このものの24°Cでの気体透過性能を表3に示す。

【0030】実施例7~11

実施例6において、表2に示したモノマーを用いた以外は同様にして重合体膜を得た。これらのものの24°Cでの気体透過性能を表3に示す。なお、表3において符号で示したモノマーの具体的な内容は次の通りである。

(1) 14G

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{14}\text{COOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

(2) M90G

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OCH}_3$

(3) 23G

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{23}\text{COOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$

(4) A600

$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_4\text{COCH}=\text{CH}_2$

(5) TMP-T

$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{O})_9\text{COOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_3$

【0031】

【表3】

重合体膜	モノマー	測定温度 (°C)	透過速度 [Q(CO ₂)]	分離係数 [Q(CO ₂)/Q(N ₂)]
実施例6	14G/M90G (6/4)	24	2.7	54
実施例7	14G	24	2.5	65
実施例8	23G	24	2.2	65
実施例9	A600	24	1.6	57
実施例10	23G/TMPT (41/59)	24	3.0	59
実施例11	M90G/TMPT (63/37)	24	4.5	71
比較例2	TMPT	24	3.0	37

(注) 透過速度単位 ; $\times 10^{-6} \text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$

【0032】

【発明の効果】本発明の気体分離膜は、すぐれた分離膜性能を有するとともに、耐熱性及び耐久性にすぐれ、しかも、耐溶媒性にすぐれているため、水等の液体でその

表面が濡れても、その分離膜性能が容易に低下することはない。本発明の気体分離膜は、親水性ガス分離膜、特に、二酸化炭素分離膜として好適のものである。

フロントページの続き

(72) 発明者 柳下 宏

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院
物質工学工業技術研究所内

(72) 発明者 原谷 賢治

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院
物質工学工業技術研究所内